

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

Our team does not own copyrights for some content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however , we are not able to contact all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: facadm16@gmail.com to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



Les glucides

Def:

- Des molécules organiques dont les carbones sont porteurs :
 - de fonctions alcools (secondaire, primaire)
 - d'une fonction aldhyde ou cétonique (fonction carbonyle) Sur C₂
 - parfois d'une fonction acide ou aminée.
- Au Total il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un C est porteur soit d'un aldéhyde soit d'une cétone tous les autres étant porteurs de fonctions alcools.
- Présente dans toutes les ϕ du monde vivant.
- 70% du poids sec des végétaux
- leur formule brute : $C_n(H_2O)_n$
- on les appelle aussi hydrate de carbone.
- on distingue 02 catégories :
 - Les molécules élémentaire non hydrolysable les oses
 - Les composés hydrolysable \rightarrow osides.

* Importance en biologie :

- Rôle énergétique :
 - 40 à 50% des calories apportées par l'alimentatⁿ humaine sont des glucides.
 - Ils ont un rôle de réserve énergétique dans le foie et les muscles (glycogène)
- Rôle structural :
 - les glucides interviennent comme :
 - éléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
 - éléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon)
 - Constituant des molécules fondamentales :
 - acide nucléique, enzyme, vitamines
- La place du glucose :
 - principal carburant des tissus.

- seul carburant du fœtus.
- rôle fondamental car tous les glucides alimentaire sont absorbés sous forme de glucose ou convertis en glucose dans le foie.
- Tous les glucides sont synthétisés à partir du glucose dans l'organisme.

* Classification des oses :

Critères : Les critères font appel au nombre d'atome de carbone de l'ose, et la nature du carbonyle.

- Le Nbre d'atomes de Carbone :
 $3C \rightarrow$ triose \rightarrow tetrose \rightarrow pentose \rightarrow Hexose \rightarrow Heptose \rightarrow Octose.
- La Nature du carbonyle :
Aldéhyde \rightarrow Aldose, Cétone \rightarrow Cétose.
- Combinaison des 2 critères :
 - Aldopentose, Aldohexose ----
 - Cétopentose - - -

~~Osides~~ Oses :

- glucides simples, non hydrolysables en milieu acide, unités de base des glucides.
- monosaccharides.

* Osides :

- Des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses.
- glucides complexes formés d'oses identiques ou différents.

- On distingue 2 grands groupes :

Holosides :

- liaison de n molécules d'oses simples par des liaisons glycosidiques.
- Selon le Nbre d'oses : Di-, tri-, Tétra-... holosides.
- digosides : qdq dizaine d'oses (2 à 10 oses)
- polyosides : qdq centaines (> 10 oses)
ex : cellulose, glycogène, saccharose, amidon.

- dans tous les cas les oses sont associés par une liaison osidique / glycosidique faisant intervenir le OH par le C anomérique

Hétérosides :

- constitué d'une partie glucidique (+ ou -) importante et d'un **aglycone** (Partie non sucrée)
- liaison à des protéines (glycoprotéines) à des lipides (glycolipides), à des bases.

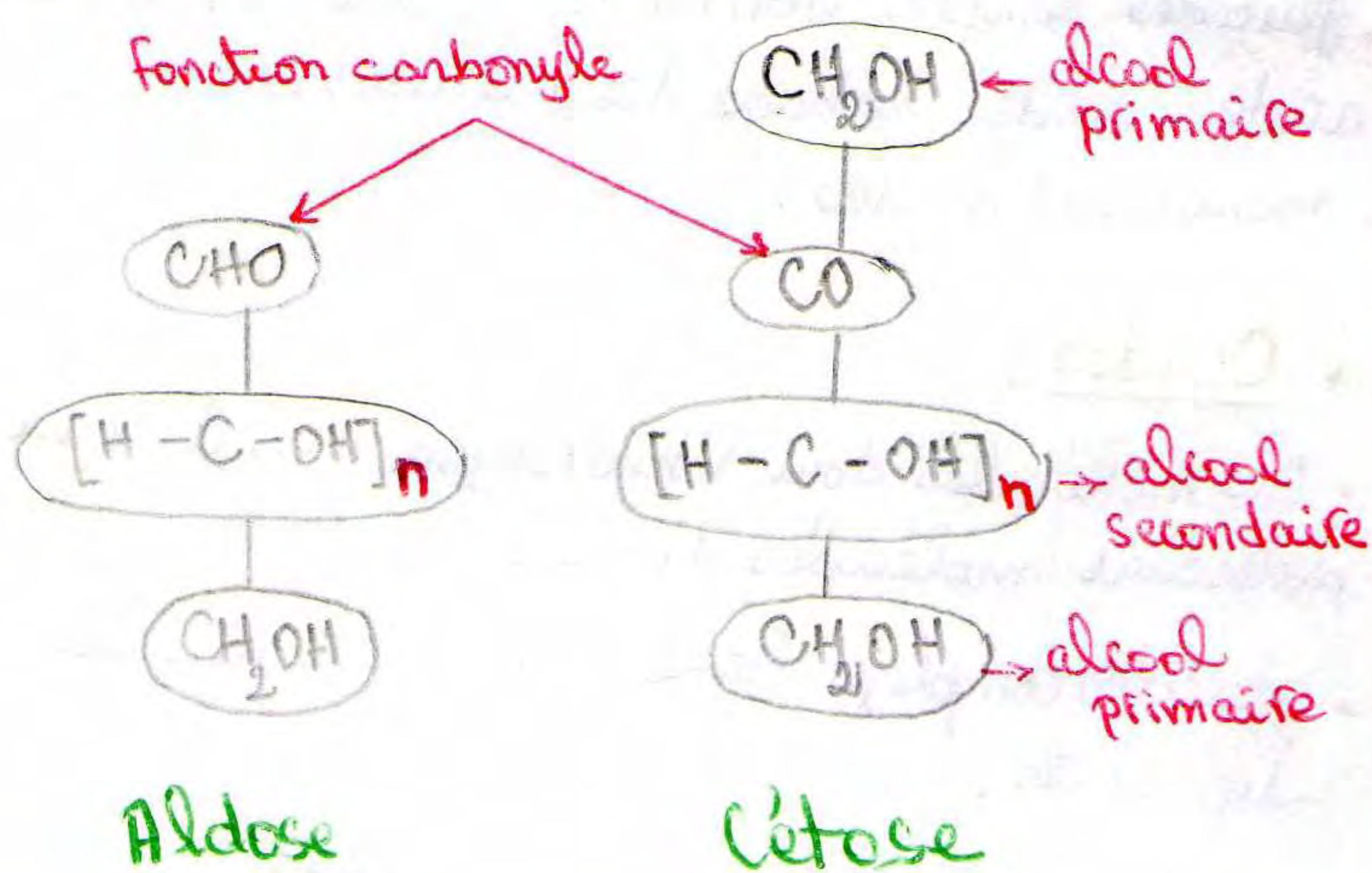
exemples :

- Triose → glycéraldéhyde
- Pentose → Ribose
- Hexose → Glucose, Fructose, Galactose

- **Aldose** : D-Glycéraldéhyde + D-Ribose
- **Cétoses** : D-Fructose (hexocétose)
(lévogyre)

* Structure linéaire des oses :

Def : Les oses ou monosaccharides, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant 3 à 6 carbones (qqa fois 7, voire 8)



• Rappels sur le C*

- portent de 4 radicaux différents
- ex : C2 du glycéraldéhyde (**Aldotriose**)
- la molécule est dite chirale (non superposable à sa propre image dans un miroir)
- les 2 composés ont les mêmes propriétés physique, chimique et la "formule brute". Il se différencie par leur activité optique.
- Ce sont des isomères optiques ou énantiomères.
- l'image de l'autre dans un miroir

• Isomère dextrogyre (+)

• " lévogyre (-)

- un mélange équimoléculaire de 2 énantiomorphes → composé racémique **inactif** sur la lumière polarisée.

3- Une molécule chirale est une molécule optiquement active :

- Elle ne ferme au moins 1 C asymétrique
- Elle n'a pas de plan de symétrie.

Remarque :

en dehors du glycéraldéhyde, il n'y a aucune relation entre la configuration stéréochimique de l'ose et son pouvoir rotatoire.

- Pour un ose contenant nC^* , il y a 2^n stéréoisomères.

* Filiation chimique selon Fischer

Formation à partir du D-Glycéraldéhyde par addition de C successif

- triose → tétrorse
- Un triose → 02 tétrorse

Les 2 aldotétrorse obtenus par la synthèse de Kiliani-Fischer possèdent 2 C*

- tous les oses dérivant de D-glycéraldéhyde appartiennent à la série D (C n-1 à droite)

- La plus grande majorité des oses naturels sont de la série D

- Oses de série L : ils dérivent par voie chimique du L-Glycéraldéhyde.

- Par addition successive d'un carbone on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères

1 triose → 2 tétrorse → 4 pentose → 8 hexoses.

* Conséquences de la filiation des oses :

- Il exist 2 séries d'oses : la série D et L, selon l'hydroxyle C_{n-1} dans la représentation de Fischer.

- si n est le nbre de C de la chaîne le nbre de C^* sera de :

- $(n-2) \rightarrow$ aldoses

- $(n-3) \rightarrow$ cétooses

- le nbre d'isomères optique :

- $2^{n-2} \rightarrow$ aldoses

- $2^{n-3} \rightarrow$ cétooses

- l'activité optique d'un ose est due à la somme des effets de divers C substitués asymétriq.

- l'appartenance à une série n'implique pas le sens de déviation de la lumière polarisée **sauf pour le glycéraldéhyde.**

Isomères de structure :

sont des molécules qui ont la m^{ême} formule moléculaire mais un org distinct de leurs atomes. * Il n'ont pas les m^{êmes} propriétés *

Diastéréoisomères : = épimère

même conformation mais ne sont pas

l'image l'un de l'autre en miroir.

ex : Glucose - Galactose - Fructose

Epimères :

2 structure qui possèdent plusieurs C substitués asymétriquement et qui ne diffèrent que par la position d'un seul grp hydroxyle

exemples :

- D-glucose et D-galactose sont des épimères en C_4

- D-glucose et D-Mannose sont des épimères en C_2 (épimère chimique = vrai)

- l'épimérisation se fait par voie chimique ou enzymatique (épimérase)

- La nomenclature est la même pour les Aldoses que pour les cétooses, A nbre égal de C les cétooses présentent un C^* moins.

Isomères de fonction :

Ce sont les aldoses et les cétooses qui ne diffèrent que par leur fonction carbonyle

ex : D-glucose et D-Fructose

glycéraldéhyde et Dihydroxyacétone

Remarque :

- Dans le glucose : Les séries D et L sont caractérisées par leur C_5

- Seul le D-glucose est reconnu par les enzymes du métabolisme.

* Structure cyclique des Oses :

- la structure linéaire ne reflète que certaines propriétés des oses.

- objections de la structure linéaire :

1- Formation d'acétal :

- Un aldose ou un cétose vrais fixe **deux** molécules d'alcool.

- Un aldose ou un cétose ne fixent qu'une seule molécule d'alcool.

Aldose ou cétose + $R'OH \rightarrow$ **Hémiacétal** uniquement

2- mutarotation (anomères) :

la valeur du pouvoir rotatoire d'une ose (mesuré au polarimètre) n'est pas fixé immédiatement, elle le devient au bout d'un certain temps.

Ce phénomène est lié à l'existence de 2 formes isomérique, l'anomère α ou β à l'origine de la mutarotation, Ces 2 anomères diffèrent par la position dans l'espace du OH hémiacétalique.

Résumé par : Zineeddine LOUCIF

- Ces objections montrent qu'en solution les oses existent sous forme cyclique.

* Structure de Haworth:

- Le cycle est formé par une liaison dans la molécule d'ose entre la fonction carbonyle $C=O$ (aldéhyde ou cétone) et un OH alcoolique = liaison hémiacétalique
- L'angle de liaison $C-C$ du squelette du sucre rapprochent la fonction $C=O$ des carbones 4 et 5 donc on pourra former un cycle de :
 - 6 côtés \rightarrow **pyranose** C_1 avec C_5 (Glucose)
 - 5 côtés \rightarrow **furanose** C_1 avec C_4
- Il s'effectue une rotation de 90° autour de la liaison entre le C_5 et C_6 de telle sorte que l'hydroxyle du C_5 se rapproche du grp aldéhydrique du C_1 .
- La structure est convexe vers l'observateur
- Par cette convexité les C_1 et C_6 sont proches dans l'espace.
- La rotation des valence autour du C_5 permet de mettre sur un m plan les atomes participant à la cyclisation. Soit le C_1 , le C_5 et l'oxygène du C_5

* 02 structures cyclique sont possibles:

- \rightarrow La forme pyranique : un hétérocycle à 6 sommets (5C et 1 O)
- \rightarrow la forme furanique : un hétérocycle à 5 sommets (4C et 1 O)

* Intérêt de la structure cyclique :

elle explique les objections à la structure linéaire des oses et les propriétés :

- La fonction aldéhyde ou cétonique de l'ose, partiellement dissimulée (hémiacétal) est appelée **pseudoaldéhydrique** ou **pseudocétonique**.

- Il existe un nouveau C^*_1 (C_1 des aldoses C_2 des cétones) en raison de l'hémiacétalisation interne qui conduit à 2 anomères α et β .

- **L'anomère α** : à un OH hémiacétalique du m côté que le OH porté par le C subterminal qui détermine la série.

Il a le **pouvoir rotatoire le plus élevé**

- **L'anomère β** : à les propriétés inverses.

- Les notions d'épimères sont les même pour la représentation de Haworth

- **anomères :**

2 structure qui ne diffèrent que par la configuration spatiale de l'hydroxyle du carbonyle, le C_1 porteur du groupement carbonyle pour les aldoses, devient le C anomérique.

Remarques:

1 - en représentation de Haworth, un changement de série implique une inversion de **tous** les grpts porté par le cycle.

2 - les cycles se forment et se rompent en permanence lorsque un cycle est en solution (**mutarotation**) c'est un équilibre

Remarque:

- C anomérique : C qui porte la fonctⁿ carbonyle (C₁: Aldose ; C₂: Cétose)

Aldose : comme D-Glucose

- Pont oxydique 1-5 pyranose
 - " " 1-4 furanose
- } entre les C

Cétose : comme D-Fructose

- Pont oxydique 2-6 pyranose
- " " 2-5 furanose

Anomérisie :

→ Pour un sucre de Série D

- α : le C₁ est d'anomérisie α si le OH se situe sous le plan du cycle.
- β : le C₁ est d'anomérisie β si le OH se situe au dessus du plan

* Etude descriptive des oses :

- Trioses : glyceraldéhyde - dihydroxyacétone

→ sous forme phosphorylées sont des intermédiaires de la glycolyse.

- Tetrose : érythrose

→ intermédiaire de la voie des pentoses phosphates.

- Pentose : ribose → élément de structure des Acides nucléiques.

- Ribulose → intermédiaire de la voie du ...

- Arabinose → gomme de fruit

- Hexose : glucose (D+) ou dextrose

→ sucre de fruit. (principal ose utilisé par les K.)

- Galactose → sucre de lait

- Mannose → plantes

- Fructose (D-) → fruit, miel (index de glycémie plus bas)

- Heptose :

Sédohéptulose → intermédiaire ---

Remarque :

- Les anoisères α et β ne dévient pas la lumière polarisée de même façon.
- Grâce à ces propriétés optiques, il a été démontré que quand on met un sucre en solution un équilibre se crée entre α et β .

* Projection de Haworth :

- C et pont oxydique sur m plan
- Les OH « à droite » en structure linéaire sont représentés « vers le bas »
- \hat{R} : permet de distinguer entre : les anoisères α et β , pyranose et furanose

exemple :

- α -D-glucopyranose existe ($\frac{1}{3}$)

- β -D-glucopyranose = ($\frac{2}{3}$)

(stimule l'insulinosécrétion)

* Propriétés des oses :

I - Prop physique :

1) **Pouvoir sucrant** : n'est pas spécifique des oses. Certains Aa ont un goût sucré.

2) **Solubilité** : les oses sont très solubles dans l'eau (capable de faire des liaisons H) mais peu soluble dans l'éthanol.

3) **Pouvoir rotatoire** : tous les oses ont une activité optique sauf (dihydroxy-acétone)

4) **Speche d'absorption** :

- absorbe peu en visible et UV.
- possède un speche en infra-rouge.

II - Prop chimique :

1) **Caractère réducteur** :

- Les glucides qui ont leur OH anomérique libre peuvent passer de la forme cyclique à linéaire.

• Quand le glucide est sous forme linéaire il est dit **réducteur** → car la **fonctⁿ Carbonyle** est libre

• Cette propriété réductrice peut être mise en évidence grâce à la **liquen de Fehling**.

2) isomérisation:

en milieu Alcalin, température ambiante

→ Il y'aura isomérisation au niveau du C anomérique et de C voisin (C₁ et C₂) sans modificatⁿ du reste de la molécule. (Par des **isomérases**)

→ un Aldose est converti en cétose ou inversement.

3) Estérification:

• fonctⁿ alcool primaire peut être estérifié par l'acide phosphorique.

• les oses impliqués dans le métabolisme sont le plus souvent sous cette forme: glucose-6-P, fructose-1,6-P ou 1-6-P → **energisant** de ces composé.

4) Action des Acides concentrés:

- sous l'Action d'un Acide à Chaud

→ Les Aldose et cétose donnent naissance au **furfural** ou des dérivés de furfural.

→ celui-ci peut réagir avec divers phénol et donner des colorations caractéristique.

5) Oxydation des oses:

• oxydation d'1 seul grpt **aldéhydrique** d'aldose → **Acides aldonique**.

• oxydation de la fonctⁿ **aldéhydrique** + fonctⁿ **alcool primaire** (C₆) → **acides glycariques**

oxydation de la seule fonction **alcool primaire** → **acide uroniques**

6) Réactⁿ avec phénylhydrazine

• À froid, réactⁿ avec une seule molécule

→ formatⁿ de **phénylhydrazosone**.

• À chaud, réactⁿ avec 2 molécule

→ formatⁿ d'une **osazone**

Rq!: 2 Aldoses épimères en C₂ et le cétose correspondant → donnent même osazone.

ex: D-Gluc, D-Fructose, D-Mannose.

* Composés apparentés aux oses:

se dérivent des oses, structure analogue et biosynthèse analogue. les plus célèbres

→ Les désoxyoses:

des oses qui ont perdu une fonction OH

ex: d-L-fucose (désoxyose en C₆ du Galactose)

→ Les osesamines:

• des oses qui ont une fonctⁿ NH₂ en C₂

• elle sont rarement libre, souvent acétylé (NH-CO-CH₃)

ex: glucosamine - Nacétylglucosamine

galactosamine - Nacétylgalactosamine.

→ Les esters phosphoriques:

ex: G6P, G6BP.

→ Les acides uroniques:

• des oses qui ont une fonction COOH en C₆

ex: β-D glucuronate.